



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C08L 21/00, 53/02, C08K 3/04, 7/02, H01B 1/20, H01G 9/016, C08J 5/18	A1	(11) 国際公開番号 WO98/40435 (43) 国際公開日 1998年9月17日(17.09.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/01021 (22) 国際出願日 1998年3月11日(11.03.98) (30) 優先権データ 特願平974583 1997年3月11日(11.03.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本ゼオン株式会社(NIPPON ZEON CO., LTD.)(JP/JP) 〒100-0015 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo, (JP) 朝日化学工業株式会社 (ASAHI KAGAKU KOGYO CO., LTD.)(JP/JP) 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町48番地 ヤマダビル3階 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 塚越賢治(TSUKAKOSHI, Kenji)(JP/JP) 〒409-0112 山梨県北都留郡上野原町上野原3832 朝日化学工業株式会社内 Yamanashi, (JP) 秋田修一(AKITA, Shuichi)(JP/JP) 〒210-0863 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内 Kanagawa, (JP)	後藤邦明(GOTO, Kuniaki)(JP/JP) 〒100-0015 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo, (JP) (74) 代理人 弁理士 内田幸男(UCHIDA, Yukio) 〒105-0014 東京都港区芝二丁目5番10号 サニーポート芝1005 内田特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書	
(54) Title: CONDUCTIVE ELASTOMER FILM, METHOD FOR PRODUCTION THEREOF, AND CONDUCTIVE ELASTOMER COMPOSITION (54) 発明の名称 導電性エラストマーフィルム、その製造方法、および導電性エラストマー組成物 (57) Abstract A conductive elastomer film produced from 100 parts by weight of a thermoplastic elastomer (i) and 5 to 100 parts by weight of a conductive filler (ii), having a volume resistivity of 0.1 to 5 Ωcm in the direction perpendicular to the film surface. The film is produced by the solution casting method where a solution comprising 100 parts by weight of an organic solvent and 5 to 30 parts by weight in total of the thermoplastic elastomer and the conductive filler is applied on a mold releasing substrate, drying, and peeling off the formed film from the substrate.		

9/17/98

(i) 熱可塑性エラストマーと、該熱可塑性エラストマー100重量部に対して、(ii) 導電性フィラー5~100重量部とを含有してなり、フィルム面に垂直な方向における体積抵抗値が $0.1 \sim 5 \Omega \text{cm}$ である導電性エラストマーフィルム。このフィルムは、有機溶媒100重量部に対して熱可塑性エラストマーと導電性フィラーの総量5~30重量部を配合してなる溶液を、離型性基材上に塗工し、乾燥し、次いで、生成したフィルムを離型性基材から剥離する溶液流延法により成形される。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GB	ガボン	LV	ラトヴィア	TD	チャド
AU	オーストラリア	GE	英国	MC	モナコ	TG	トーゴ
AZ	アゼルバイジャン	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	タジキメニスタン
BB	バルバドス	GN	ギニア	MK	マケドニア	TR	トルコ
BE	ベルギー	GW	ギニア・ビサウ		ラヴィア共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GU	ギリシャ	ML	マリ	UA	ウクライナ
BG	ブルガリア	HN	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
BJ	ベナン	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
BM	バハマ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
BN	ブラジル	IS	アイスランド	MX	メキシコ	VN	ベトナム
BO	ボリビア	IT	イタリア	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
BR	ブラジル	JP	日本	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
BS	バハマ	KE	ケニア	NO	ノルウェー		
BT	ブータン	KR	韓国	NZ	ニュージーランド		
BV	バレンツ	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド		
CA	カナダ	LA	ラオス	PT	ポルトガル		
CC	コカス	LC	セント・ルシア	RO	ルーマニア		
CD	コンゴ	LI	リヒテンシュタイン	RU	ロシア		
CE	セント・ピエール・ミクロン	LK	スリランカ	SE	スウェーデン		
CF	中央アフリカ	LS	レソト	SG	シンガポール		
CG	コンゴ共和国			SI	スロヴェニア		
CH	スイス			SK	スロバキア		
CI	コートジボワール			SL	シエラ・レオネ		
CK	コカス						
CL	チリ						
CM	コンゴ						
CN	中国						
CO	コロンビア						
CR	コスタリカ						
CU	キューバ						
CV	キブ						
CY	キプロス						
DZ	チュニジア						
EE	エストニア						
EG	エジプト						
ES	スペイン						

明細書

導電性エラストマーフィルム、その製造方法、および
導電性エラストマー組成物

技術分野

本発明は、各種導電性材料、電磁波シールド、電極などとして有用な導電性エラストマーフィルム、特に導電性隔壁材料および電気二重層キャパシター用の導電性エラストマーフィルムに関する。さらに詳しくは、体積抵抗値の小さな導電性エラストマーフィルムであって、電子回路部品の電磁波シールド用導電性隔壁材料および内部抵抗の小さな電気二重層キャパシター用として有用な導電性エラストマーフィルムに関する。

背景技術

ゴム材料と導電性材料とからなる導電性ゴムは、柔軟性のある導電性部材とし各種電気・電子部品に用いられており、特に導電性エラストマーフィルムは導電性隔壁材、帯電防止材、電磁波シールド材、電極、コネクタ、センサー、発熱体などとしての性能を向上させるため、より低抵抗値の導電性エラストマーフィルムが求められている。

電子回路は、動作中に自身が放射する電磁波や外部からの電磁波で自身の信号回路にノイズを発生し、時には誤動作をすることがある。このため、多くの電子回路では、所定の回路単位または装置全体を導電性があるシールド材料で覆い、電磁波の影響を低減するように構成されている。電磁波シールド用としては、一般的に金属製のケースあるいはカバーが使用されている。しかし、金属製のカバーなどでは、回路部品に接触しないようにするためにある程度余裕を持った形状にならざるをえないし、部品間の間隔も広くとらざるをえないという問題がある。特に小型軽量化が要求される携帯電子機器では、各種電子回路が隣接して実装されるため、金属製のシールド材に代替される薄く、柔軟性がある導電性フィルム材料が求められている。

また、電気二重層キャパシターは、分極性電極と電解質からなる電気素子であり、電解質として、一般に電解質塩を溶解した電解液が用いられる（特開昭49-68254号など）。これは、電極の分極により、電解液と電極との間に形成される電気二重層に電荷を蓄える機能を有する。電気二重層キャパシターは、半導体メモリーバックアップ用などの小型電源などとして利用されているが、それらの小型化、高性能化が要求されている。さらには、電気二重層キャパシターは電気自動車や燃料電池自動車の補助動力源としての期待も高まってきている。

従来用いられている電気二重層キャパシターは、電解液として水系電解液、通常、25～50重量%程度の硫酸水溶液を用いるもの（特開昭62-268119号公報、特開昭63-213915号公報、特開平2-174210号公報など）と有機溶媒系電解液を用いるもの（特開昭49-68254号公報、特開平7-86096号公報など）の2種類に大別される。一般に有機溶媒系電解液は出力電圧が高い反面、イオン伝導度が小さいために電気二重層キャパシターの内部抵抗が大きくなり、出力電流が小さくなる欠点がある。一方、水系電解液は出力電圧が低い、イオン伝導度が高いために内部抵抗が小さく、大きな出力電流が得られる。

さらに、有機溶媒系電解液を用いるものは可燃性であり、安全面から水系電解液を用いた出力の大きな電気二重層キャパシターの開発が望まれている。

しかし、水系電解質を用いた電気二重層キャパシターの複数のセルを直列、並列につないだ大型電源において、より出力を高めようとするならば、内部抵抗をより小さくして、出力電流をより大きくする必要がある。内部抵抗は、水系電解質、電極のカーボン、導電性隔壁などによって生じる。電解液と電極のカーボンによる内部抵抗は、電気二重層キャパシターのセルを薄くすれば小さくできるが、薄くすると個々のセルの容量が減る。したがって、導電性隔壁の体積抵抗値を小さくすることが非常に有効である。

導電性隔壁としては、一般に導電性材料を含有したゴムのフィルムが用いられている（特開平2-174210号公報、特開平4-240708号公報、特開平5-299296号公報など）。しかし、従来用いられているこれらの導電性ゴムフィルムは、面に垂直な方向での体積抵抗値が8～500Ωcm程度もあり

、キャパシターの出力を高めるのが困難である。また、これらの導電性ゴムフィルムは耐酸性に劣り、長時間の使用により酸性の水系電解質に浸食され、機能が低下したり、液漏れを生じることがあった。

発明の開示

本発明の目的は、電気・電子部品用の導電性隔壁などに用いられる導電性部材や、帯電防止材などに用いられる抵抗値の低い導電性エラストマーフィルムを提供することであり、特に、電子回路部品、機器の電磁波シールド部材および内部抵抗の小さい電気二重層キャパシター集電体に好適な導電性エラストマーフィルムを提供することにある。

本発明によれば、その一面において、(i)熱可塑性エラストマーと、該熱可塑性エラストマー100重量部に対して、(ii)導電性フィラー5～100重量部とを含有してなり、フィルム面に垂直な方向における体積抵抗値が0.1～5Ωcmである導電性エラストマーフィルム（以下、単に「フィルム」ということがある）が提供される。

本発明によれば、他の一面において、(i)熱可塑性エラストマーと、該熱可塑性エラストマー100重量部に対して、(ii)導電性フィラー5～100重量部と、(iii)該熱可塑性エラストマーを溶解する溶媒100～1,000重量部とを含有してなる導電性エラストマー組成物が提供される。

本発明によれば、さらに他の一面において、上記導電性エラストマー組成物を離型性基材上に塗工し、乾燥し、次いで、かくして生成したフィルムを離型性基材から剥離することの特徴とする上記導電性エラストマーフィルムの製造方法が提供される。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明を詳細に説明する。

(1) 導電性エラストマーフィルム

本発明のフィルムは、熱可塑性エラストマー100重量部に対して導電性フィラー5～100重量部、好ましくは10～80重量部、より好ましくは20～7

0重量部とを含有し、かつフィルム面に垂直な方向における体積抵抗値が $0.1 \sim 5 \Omega \text{ cm}$ 、好ましくは $0.1 \sim 3 \Omega \text{ cm}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 1 \Omega \text{ cm}$ のものである。導電性フィラーが少な過ぎると導電性エラストマーフィルムの体積抵抗値が大き過ぎ、逆に、導電性フィラーが多過ぎると導電性エラストマーフィルムの製造が困難になる。

本発明の導電性エラストマーフィルムの厚さは、用途および形状に応じて適宜決定されるが、好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $40 \mu\text{m}$ 以上、かつ好ましくは $200 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $150 \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $100 \mu\text{m}$ 以下である。薄すぎると強度が不足するため使用が困難であり、厚すぎると抵抗が大きくなる。

本発明の導電性エラストマーフィルムは、導電性カーボンのような導電性フィラーがフィルム全体に均一に分散し易いことから後述する溶剤キャスト法によって製造されたものが好ましい。溶剤キャスト法により製造されたフィルムは、導電性フィラーが面方向に配向しないため、面に垂直な方向に測定した体積抵抗値も低い値となる。

(i) 熱可塑性エラストマー

本発明に使用する熱可塑性エラストマーは、格別限定されることはなく、通常熱可塑性エラストマーとして知られているものが広く使用可能である。

具体例としては、熱可塑性エチレン・プロピレン共重合体、熱可塑性エチレン・オレフィン共重合体などのポリオレフィン系熱可塑性エラストマー；熱可塑性ビニル芳香族炭化水素・共役ジエン共重合体、これらのブロック共重合体などのオレフィン・共役ジエン共重合体およびその水素添加物；熱可塑性ポリ塩化ビニル重合体；などが挙げられ、好ましくは、オレフィン・共役ジエン共重合体のブロック共重合体およびその水素添加物であり、より好ましくはビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとのブロック共重合体およびその水素添加物である。ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとのブロック共重合体のなかでも特に、(a) 少なくとも二つのビニル芳香族炭化水素を主体とするブロックAと、(b) 少なくとも一つの共役ジエンを主体とするブロックBとからなるブロック共重合体（以下、単に「ビニル芳香族系ブロック共重合体」ということがある）が好ましく、特に

当該ビニル芳香族系ブロック共重合体を水素添加した水素添加型ビニル芳香族系ブロック共重合体はとりわけ好ましい。

熱可塑性エラストマーの原料となるオレフィンの具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの炭素数2~12の α -オレフィン；スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p - t -ブチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、 p -ビニルトルエン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセンなどのビニル芳香族炭化水素；などが挙げられる。これらの中でもスチレン、 α -メチルスチレンなどの非置換ビニル芳香族炭化水素；エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの炭素数2~8の α -オレフィンが好ましく、スチレンなどの非置換ビニル芳香族炭化水素が特に好ましい。これらのオレフィンは、それぞれ単独、または2種類以上を組み合わせることができる。

熱可塑性エラストマーの原料となる共役ジエン化合物としては、1,3-ブタジエン、イソブレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどが例示されるが、とりわけ、ブタジエンおよびイソブレンが特に好ましい。

本発明で特に好ましい熱可塑性エラストマーであるビニル芳香族系ブロック共重合体およびその水素添加物は、線状構造および分岐状構造のいずれをもつものでもよいが、ブロックAは2個以上であるのが好ましく、特に両末端相にスチレン相をもつブロックコポリマーで、中間相に水添型のオレフィン（具体的には共役ジエンの水素添加されたブロック）をもつブロック共重合体であることが、引張破断伸びおよび引張破断強度の点から好ましい。2個以上のブロックAを有する共重合体の構造として、一般的に、 $A-B-A$ 、 $A-B-A-B$ 、 $A-B-A-B-A$ などの直鎖状、および $(A_nB_m)_pM$ （ここで、 n 、 m は1以上の整数、 p は3以上の整数、 M は多官能カップリング剤の残基）で表わされる星型状が例示される。

ビニル芳香族系ブロック共重合体およびその水素添加物中のビニル芳香族炭化水素の含有量は5~70重量%、好ましくは、10~60重量%である。ビニル芳香族炭化水素の割合が少なすぎるとフィルムにしたときの強度が不十分であり

、逆に多すぎるとフィルムとした時の柔軟性がなくなるので、好ましくない。

また、ブロックB中のビニル結合量は特に制限はないが、通常は90%以下、好ましくは1~60%、さらに好ましくは5~30%である。ビニル結合量が多すぎると、フィルムの柔軟性がなくなるので好ましくない。

ビニル芳香族系ブロック共重合体及びその水素添加物の分子量は、とくに制限はないが、フィルムにしたときの伸びや柔軟性のバランスから、トルエンを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されるポリスチレン換算重量平均分子量で10,000~1,000,000の範囲が好ましく、20,000~800,000の範囲がより好ましく、50,000~500,000の範囲が最も好ましい。

このようなビニル芳香族系ブロック共重合体は、公知の方法により、例えば特公昭36-19286号公報、特公昭43-17979号公報、特公昭45-31951号公報、特公昭46-32415号公報などに記載されている方法に従って、炭化水素溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤として使用し、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとを重合させることにより製造することができる。重合に際し、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの反応性比の調整や重合した共役ジエン部分のマイクロ構造の変更、重合速度の調整などの目的で、極性化合物を使用することができる。

ここで用いる炭化水素溶媒としては、例えば、ブタン、ヘプタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン、イソオクタンなどの脂肪族炭化水素類；シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素類；ベンゼン、エチルベンゼン、キシレンなどの芳香族炭化水素類などが挙げられ、これらはそれぞれ単独で、または2種以上を混合して使用される。炭化水素溶媒の使用量は、通常、上記単量体濃度が1~50重量%になるように用いられる。

極性化合物としては、例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン、エチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類；トリエチルアミン、テトラメチレンジアミン、N-ジメチルアニリン、ピリジンなどのアミン類；チオエーテル類、ホスフィン類、ホスホルアミド類、

アルキルベンゼンスルホン酸類、カリウムやナトリウムなどのアルコキシド類などが挙げられ、要求特性に応じて選択することができる。極性化合物の使用量は、化合物の種類などによって適宜決めることができるが、通常有機リチウム化合物1モルに対して0.001~1モル、好ましくは0.01~5モルの範囲である。有機リチウム化合物としては、有機モノリチウム化合物、有機ジリチウム化合物などが用いられ、その具体例としては、*n*-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、*n*-ヘキシルリチウム、イソヘキシルリチウム、フェニルリチウム、ナフチルリチウム、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニルジリチウム、イソプレニルジリチウムなどが挙げられる。一般には、有機モノリチウム化合物が使用され、これらはそれぞれ単独で、または2種以上を組み合わせて使用される。使用量は、目的とする重合体の分子量、有機リチウム化合物の種類によって適宜選択されるが、通常有機リチウム化合物1モルに対して0.001~1モル、好ましくは0.01~0.5モルの範囲である。

重合反応は、等温反応、断熱反応のいずれでもよく、通常は0~150℃、好ましくは20~120℃の重合温度範囲で行われる。

ブロック共重合体として上記重合反応後に、カップリング剤を添加して調製されるものを使用することもできる。

カップリング剤としては、例えば、四塩化スズ、二塩化スズ、四臭化スズ、四塩化ケイ素、四臭化ケイ素、四ヨウ化ケイ素、四塩化ゲルマニウム、二塩化鉛、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ブチルトリクロロシラン、ジブチルジクロロスズ、ビストリクロロシリルエタン、ビストリクロロスタニルエタン、テトラメトキシケイ素、テトラメトキシスズ、テトラエトキシケイ素、テトラエトキシスズ、テトラブトキシケイ素、テトラブトキシスズなどの金属化合物；エチルアクリロニトリルなどの不飽和ニトリル類；ジプロモベンゼン、ジクロロベンゼン、ジプロモエチレンなどのジハロゲン化炭化水素類；アジピン類ジメチル、アジピン酸ジエチル、安息香酸エチル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル、イソフタル酸ジメチルなどのカルボン酸エステル類；テレフタル酸ジクロライド、フタル酸ジクロライド、イソフタル酸ジクロライド、アジピン酸ジクロライドなどのカルボン酸ハライド類；四塩化炭素などが挙げられる。

。これらのカップリング剤は、それぞれ単独で、または2種以上を混合して用いられ、その使用量は、有機リチウム化合物当たり、通常、0.25～2当量、好ましくは0.30～1.5当量である。カップリング反応は、通常0～150℃で0.1～20時間行われる。

また、ブロック共重合体として上記重合反応後に、変性剤を用いて調製されたものを使用することもできる。変性剤としては、例えば、特公昭62-61615号公報で開示される無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸、特公平へい4-387770号公報で開示されるイミノ化合物、シアナミド化合物、アジリジニル化合物、アミド化合物などが挙げられる。

さらに、このようにして得られた共重合体を、常法、例えば、特開平4-96905号公報、特開平4-96904号公報、特公平1-53851号公報、特公昭63-5402号公報、特公昭48-3555号公報、特公昭45-20504号公報に開示された方法、具体的には、ビニル芳香族系ブロック共重合体をシクロペンタノン、テトラヒドロフランなどの不活性溶媒に溶解し、水素化触媒存在下で水素添加する方法によって、水素添加型ビニル芳香族系ブロック共重合体を得ることができる。

水素化触媒としては、例えば、炭素やケイソウ土に担持されたニッケル、白金、パラジウム、ロジウムなどの水素化金属触媒、ラネーニッケル、有機ニッケル化合物、有機コバルト化合物、またはこれらの化合物と他の有機金属化合物との複合系触媒が例示される。

本発明の導電性エラストマーフィルムを電気二重キャパシターの導電性隔壁とする場合、通常用いられている酸性の電解液と反応しないことから、熱可塑性エラストマーとしては、水素添加型ビニル芳香族ブロック共重合体が最も望ましい態様である。

水素添加型ビニル芳香族ブロック共重合体の中でも、スチレン・ブタジエンブロック共重合体の水素添加物であるSEBSおよびスチレン・イソプレンブロック共重合体の水素添加物であるSEPSが特に好ましい例として挙げられる。

本発明で用いる上記エラストマーは、その引張破断伸びが好ましくは50%以上、より好ましくは100%以上、引張破断強さが20kgf/cm²以上、

より好ましくは 40 kg f/cm^2 以上である。引張破断伸び小さ過ぎたり、引張強さが小さ過ぎると導電性隔壁とした場合に基本セルのガスケットにより破断しやすくなる。

(i i) 導電性フィラー

本発明の導電性エラストマーに含有される導電性フィラーとしては、カーボン、グラファイト、粉末または繊維状の金属または金属酸化物などが挙げられる。

導電性フィラーの比表面積は、好ましくは $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものである。比表面積が小さ過ぎると導電性エラストマーの体積抵抗値が大きくなり好ましくない。

カーボンブラックの具体例としては、コンダクティブファーンエスブラック、スーパーコンダクティブファーンエスブラック、エクストラコンダクティブファーンエスブラックなどのファーンエスブラック、コンダクティブチャンネルブラック、アセチレンブラックなどが挙げられる。市販されている導電性カーボンとしては、コンチネックスCF（コンチネタルカーボン社製、コンダクティブファーンエスブラック）、ケッチェンブラックEC（ケッチェンブラックインターナショナル社製、コンダクティブファーンエスブラック）、バルカンC（キャボット社製、コンダクティブファーンエスブラック）、BLACK PEARLS 2000（キャボット社製、コンダクティブファーンエスブラック）、デンカアセチレンブラック（電気科学工業社製、アセチレンブラック）などが好適に用いられる。

さらに、鱗片状の天然黒鉛、グラファイトファイバー、カーボンウイスカーなど、一次粒子径 10 nm 以上、好ましくは 20 nm 以上、かつ 100 nm 以下、好ましくは 80 nm 以下の導電性粒子などの導電性の任意成分を併用して、導電性を改良することもできる。

また、導電性の任意成分を併用する場合は、エラストマー成分 100 重量部に対して、好ましくは $0.1 \sim 5$ 重量部を配合する。導電性の任意成分はフィルムの方方向に配向しやすいため、多く配合すると導電性エラストマーをキャストしたフィルムにおいて、電氣的に不均一になるという問題がある。

(2) 導電性エラストマー組成物

本発明の導電性エラストマー組成物は、上述した熱可塑性エラストマー 100

重量部と上述した導電性フィラー5～100重量部と、さらに該熱可塑性エラストマーを溶解する溶媒100～1000重量部とを含有してなるものである。また、必要に応じて各種の添加剤、架橋剤などを含有せしめることができる。

(iii) 溶媒

本発明で用いる溶媒は、エラストマー成分を溶解できる溶媒であればよく、例えば、トルエン、ベンゼン、キシレンなどの芳香族系溶媒、テトラヒドロフオレンなどのエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒、および塩素含有系溶媒などの有機系溶媒である。

(iv) 添加剤

本発明のエラストマー組成物には、必要に応じて、本発明の効果を阻害しない範囲でパラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイルなどの軟化剤や老化防止剤などの配合剤を添加してもよい。

また、本発明に用いるエラストマー成分の強度が不足している場合は、エラストマー、上記の配合剤の他に、樹脂を添加して補強してもよい。用いられる樹脂は、酸性の電解液に侵食され難いものが好ましく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂、ポリスチレンやポリ塩化ビニルなどであり、特に特に耐酸性に優れたポリ塩化ビニルが好ましい。配合の割合は、エラストマー100重量部に対し、好ましくは0.1重量部以上、より好ましくは5重量部以上、好ましくは50重量部以下、より好ましくは20重量部以下である。少な過ぎると補強効果がなく、逆に、多過ぎるとフィルムの柔軟性が不足する。

導電性エラストマーの強度を上げるため、エラストマー成分に架橋剤を配合しておき、成膜後に架橋させてもよい。導電性エラストマーは、一般的な架橋剤である硫黄、硫黄供与体、キノン架橋系、有機過酸化物、樹脂架橋系などで架橋可能であるが、硫酸を電解液とする電気二重層コンデンサーの集電体として使用する場合には酸化亜鉛などの金属を含有しない架橋剤が好ましい。金属化合物を使用せずに架橋可能なものとして、例えば、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラオクチルチウラムジスルフィドなどのチウラム類単独系、またはこれらをN-シクロヘキシルベンゾチアゾールスルフェンアミドなどのスルフェンアミド類と併用する系、トリアジンチオールとベンゾチアゾールとの併用系、ベンゾイ

ルパーオキシド、ハイドロパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、パーオキシケタール類などの有機過酸化物単独系、さらには紫外線硬化剤が例示される。架橋剤の配合量は、エラストマー100重量部に対して、通常0.1～20重量部、好ましくは0.1～10重量部である。

なお、後述の溶剤キャスト法によりフィルムを製造する場合は、予めエラストマー成分と導電性フィラー、および必要に応じて加える導電性の任意成分や配合剤、樹脂、架橋剤を混練しておく必要は必ずしもなく、キャスト用の溶液を調整する際に溶媒にそれぞれ、溶解、分散させてもよい。特に、架橋剤を配合する場合は、溶融混練すると架橋しやすく、キャスト法によるフィルムの製造が困難になるので、キャスト用の溶液を調整する際に配合するのが好ましい。

本発明の導電性エラストマー組成物は、有機溶媒100重量部に対し、上述したゴム成分と導電性フィラー、および必要に応じて加える導電性の任意成分や配合剤、樹脂、架橋剤の総量を通常5重量部以上、好ましくは10重量部以上、より好ましくは15重量部以上、通常30重量部以下、好ましくは25重量部以下、より好ましくは20重量部以下溶解させ使用する。濃度が薄過ぎると該組成物を導電性エラストマーフィルムとする際に、十分に厚みのあるものが得られず、逆に濃度が濃過ぎると溶液の粘度が高くなりすぎ、フィルムの厚みが均一にならない。

(3) 導電性エラストマーフィルムの製造方法

本発明の導電性エラストマーフィルムは、上述した本発明のエラストマー組成物を離型性基材上に塗工し、乾燥し、次いで、該フィルムを離型性基材から剥離することの特徴とする方法、いわゆる溶剤キャスト法または溶液流延法により製造することができる。具体的な製造方法を以下に説明する。

まず、必要に応じて、上述した本発明の導電性エラストマー組成物中の塊状物や未分散物をフィルターなどにより除去する。使用するフィルターとしては、糸状の繊維、金属などを網目状に織ったもの、または微細な細孔を面状物に穿設加工したものなどが用いられるが、必ずしもこれらに限定されることはない。

さらに、必要に応じて溶液に含まれる気泡を除去するために、脱泡を行う。脱泡の方法としては、真空法、超音波法などが例示されるが、必ずしもこれらに

限定されることはない。

調製した溶液は、ポリエチレンテレフタレート、テフロン、紙、金属、ガラス板、ポリエステルフィルム、ポリ塩化ビニルフィルムなどの平滑な離型性基材の平面上にパーコーター、Tダイ、パー付きTダイ、ドクターナイフ、メイア・パー、ロール・コート、ダイ・コートなどを用いて、またはスプレー、ハケ、ロール、スピンコート、デッピングなどにより厚さが均一になるように流延し、塗工する。また、1回の塗工で所望の膜厚が得られない場合は、繰り返し塗工することもできる。

その後、通常30～150℃程度で乾燥して溶媒を除去し、必要に応じて130～180℃で5～180分間程度で架橋して、フィルムを形成し、離型性基材からフィルムを剥離する。

溶媒の除去により、残留溶媒濃度は5重量%以下、好ましくは2重量%以下、より好ましくは1重量%以下、とりわけ好ましくは0.5重量%以下にする。

ここで乾燥温度が溶媒の沸点以上、または沸点近傍だと、発泡し、表面に凹凸を生じることがあるので、乾燥温度は溶媒の特性に応じて決めるのがよく、溶媒の沸点より5℃以上、好ましくは10℃以上低い温度を目安とすればよく、通常30～100℃の範囲で乾燥する。

また、フィルム剥離後に再度乾燥することも可能である。

架橋剤を配合して架橋する場合は、溶媒を十分に除去した後、通常130～180℃で5～180分、好ましくは10～120分程度加熱して架橋させる。架橋温度が高過ぎると十分に架橋される前に架橋剤が分解することがあるので、架橋温度も架橋剤の特性に応じて決める。なお、架橋する時期については、溶媒を除去した直後である必要は必ずしもない。

後述のように共架橋によってガスケットと本発明の導電性エラストマーフィルムから成る導電性隔壁を接着させ電気二重層キャパシターを封止する場合のように、電気二重層キャパシターを組み立てた後、架橋してもよい。

上述してきた本発明の導電性エラストマーフィルムを用いて電気二重層キャパシターを、以下の要領にて作製することができる。

なお、電気二重層キャパシターは、最小構成単位である基本セルだけでなく、

基本セルを複数直列に接続して出力電圧を上げたものや、並列に接続して出力電流を上げたもの、さらにこれらを組み合わせた電源をも含める場合がある。

電気二重層キャパシタの基本セルは、セパレーターを介して、電極を2枚設置し、その外側に接するように導電性隔壁を配置し、電解液を充填し、導電性隔壁の外側を少なくとも一部露出した状態でガスケットで封止したものである。セパレーターは、両電極の接触による電氣的短絡を防ぐためのもので、電解液を通しやすく、捕液性に優れた材料、例えば、ガラス繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエチレン繊維などの不織布、および多孔質膜などが用いられる。電極は、導電率が高く、電解液と電気化学反応を起こさない分極性電極であり、通常、固定活性炭が用いられる。固定活性炭としては、例えば、粉末活性炭にフェノール系やフッ素系の樹脂などを加えて固定化した活性炭が用いられる。活性炭は形状を維持するため機械的、物理的な方法で固定化するのが好ましい。また、電解液は、酸性溶液であり、揮発性がないことから、通常、濃度25～50重量%程度の硫酸水溶液が用いられる。ガスケットは、耐硫酸を有し、電解液が漏れないようにできるものであれば、特に限定されず、通常、本発明に用いるエラストマーおよびヨウ素価30以下、好ましくは20以下のゴム、例えばブチルゴムなどが用いられる。

また、電子回路部品や機器の電磁波シールド部材として、例えば、携帯電子機器筐体内に配設排泄された各種電子回路を搭載したプリント基板上に回路間のカップリングを防ぐために設ける電磁波シールドフィルムなどとして用いることができる。

以下に、実施例および比較例について本発明を具体的に説明する。なお、フィルムの体積抵抗値は面に垂直な方向で日置電気社製の3220低抵抗計を用いて測定した。容量は2Vで充電し、0.8Vまで放電した場合の容量を、電流量の変化から求めた値である。

実施例1

水添スチレン・ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体(SEBS; シェル化学社製、商品名「クレイトンG G1650」; スチレン含有量 29%) 100重量部、導電性カーボン(ケッチェンブラックインターナショナル社製、ケ

ツチエンブラックEC、比表面積約 $800\text{ m}^2/\text{g}$) 50重量部をトルエン600重量部に加え、ボールミルを用いて均一なスラリーとした。このスラリーを、150メッシュの金網で濾過をおこない、塊状物および未分散物を除去した後に、真空脱泡機を用いて脱泡した。このスラリーを、離型処理されたポリエチレンテレフタレート・フィルム上にアプリケーターを用いて流延し、 80°C で15時間乾燥して厚さ $60\text{ }\mu\text{m}$ の均一なフィルムを得た。このフィルムの破断引張伸びおよび破断引張強さをJIS K 6301の方法で測定評価した結果、それぞれ、400%および $150\text{ kg f}/\text{cm}^2$ であった。体積抵抗値は $0.48\text{ }\Omega\text{ cm}$ であった。

実施例2

SEBS(旭化成社製、商品名「タフテックH H1052」; スチレン含有量20%) 100重量部、導電性カーボン(ケッチエンブラックインターナショナル社製、商品名「ケッチエンブラックEC」、表面積 $800\text{ m}^2/\text{g}$) 30重量部をトルエン600重量部に加え、ボールミルを用いて均一なスラリーとした。このスラリーを、150メッシュの金網で濾過をおこない、塊状物および未分散物を除去した後に、真空脱泡機を用いて脱泡した。このスラリーを、離型処理されたポリエチレンテレフタレート・フィルム上にアプリケーターを用いて流延し、 80°C で15時間乾燥して厚さ $60\text{ }\mu\text{m}$ の均一なフィルムを得た。このフィルムの破断引張伸びおよび破断引張強さは、それぞれ、700%および $150\text{ kg f}/\text{cm}^2$ であった。体積抵抗値は $0.60\text{ }\Omega\text{ cm}$ であった。

実施例3

水添スチレン・イソブレン・スチレン・ブロック共重合体(SEPS; クラレ社製、製品名「セプトン 2002」; スチレン含量30%) 100重量部、導電性カーボン(キャボット社製、商品名「BLACK PEARLS 2000」、比表面積約 $1475\text{ m}^2/\text{g}$) 30重量部をトルエン600重量部に加え、ボールミルを用いて均一なスラリーとした。このスラリーを、150メッシュの金網で濾過をおこない、塊状物および未分散物を除去した後に、真空脱泡機を用いて脱泡した。このスラリーを、離型処理されたポリエチレンテレフタレート・フィルム上にアプリケーターを用いて流延し、 80°C で15時間乾燥して厚さ6

0 μm の均一なフィルムを得た。このフィルムの破断引張伸びおよび破断引張強さは、それぞれ、550%および135 kgf/cm²であった。体積抵抗値は0.40 Ωcm であった。

実施例 4

実施例1で得たボールミル混合後のスラリーに、スラリー中のSEBS100重量部あたり、トリアジンチオール4重量部、N-シクロヘキシルベンゾチアゾールスルフェンアミド4重量部を混合した。このスラリーを150メッシュ金網でろ過し、脱泡後、ポリエチレンテレフタレート・フィルム上にアプリケターを用いて流延し、80℃で10分間乾燥して厚さ60 μm の均一なフィルムを得た。このフィルムを180℃の熱ロールに通した後、160℃で10分間熱処理した。得られたフィルムの破断引張伸びおよび破断引張強さは、それぞれ、300%および200 kgf/cm²であった。体積抵抗値は0.40 Ωcm であった。この方法により得られたフィルムは、強度および抵抗値ともに実施例1のフィルムより優れていた。

比較例 1

ブチルゴム（日本合成ゴム社製、商品名「BUTYL 365」）100重量部、導電性カーボン（ケッチェンブラックインターナショナル社製、商品名「ケッチェンブラックEC」）20重量部、架橋剤（タマノル531（荒川化学社製、アルキルフェノール・ホルムアルデヒド樹脂）および二塩化スズ・二水和物をそれぞれ2重量部）1.0重量部を架橋しないように混練し、カレンダー法にて厚さ220 μm の導電性ゴムフィルムを製造した。このフィルムを150℃で30分間加熱保持して架橋させた。破断引張伸びおよび破断引張強さは、それぞれ、30%および45 kgf/cm²であった。体積抵抗値は5.5 Ωcm であった。

産業上の利用可能性

本発明の導電性エラストマーフィルムは耐酸性に優れるので、酸性の電解液にも劣化し難く、安定して導電性能を示し、また、面に垂直な方向の体積抵抗値が小さい。そのため、導電性隔壁として用いた場合、得られる電気二重層コンデンサーの基本セルが長時間使用でき、また基本セルの抵抗が小さくなり、容量が大

きくなるので、基本セルを直列、並列に接続することにより、安定した高出力の電池を製造することが可能となる。また上記の特性に加え、各種の導電性材料、例えば、薄型二次電池用導電性フィルム；積層圧電アクチュエータ用材料；導電性隔壁材、例えば電気二重層キャパシター用など；帯電防止材、例えば精密電子部品用施設の床材や壁材や運搬用箱材など；電磁波シールド材；電極、特に可撓性に優れたエラストマー複合電極、電解浴で使用可能なアノード用電極、土壤用電極、電気メッキ・電気冶金用エラストマー製電極など；コネクタ、スキージ（スクリーン印刷用）やシート状イオンセンサーなどとして使用できる。

請求の範囲

1. (i) 熱可塑性エラストマーと、該熱可塑性エラストマー100重量部に対して、(ii) 導電性フィラー5～100重量部とを含有してなり、フィルム面に垂直な方向における体積抵抗値が $0.1 \sim 5 \Omega \text{cm}$ である導電性エラストマーフィルム。

2. 熱可塑性エラストマー100重量部に対して導電性フィラー(ii)を、10～80重量部含有する請求の範囲第1項に記載の導電性エラストマーフィルム。

3. フィilm面に垂直な方向における体積抵抗値が $0.1 \sim 3 \Omega \text{cm}$ である請求の範囲第1項または第2項に記載の導電性エラストマーフィルム。

4. フィilm面に垂直な方向における体積抵抗値が $0.1 \sim 1 \Omega \text{cm}$ である請求の範囲第1項または第2項に記載の導電性エラストマーフィルム。

5. エラストマーの破断引張伸びが50～500%である請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の導電性エラストマーフィルム。

6. エラストマーの破断引張強さが $20 \sim 1,000 \text{kgf/cm}^2$ である請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の導電性エラストマーフィルム。

7. 厚さが $0.01 \sim 0.2 \text{mm}$ である請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の導電性エラストマーフィルム。

8. 厚さが $0.02 \sim 0.15 \text{mm}$ である請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の導電性エラストマーフィルム。

9. 厚さが $0.04 \sim 0.1 \text{mm}$ である請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の導電性エラストマーフィルム。

10. 熱可塑性エラストマーが、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー；熱可塑性ビニル芳香族炭化水素・共役ジエン共重合体、オレフィン・共役ジエン共重合体、およびそれらの水素添加物の中から選ばれる請求の範囲第1項～第9項のいずれかに記載の導電性エラストマーフィルム。

11. 熱可塑性エラストマーが、熱可塑性ビニル芳香族炭化水素・共役ジエン共重合体およびその水素添加物の中から選ばれる請求の範囲第1項～第9項のい

ずれかに記載の導電性エラストマーフィルム。

12. 熱可塑性ビニル芳香族炭化水素・共役ジエン共重合体が、(a) 少なくとも二つのビニル芳香族炭化水素を主体とするブロックAと、(b) 少なくとも一つの共役ジエンを主体とするブロックBとからなるブロック共重合体である請求の範囲第11項に記載の導電性エラストマーフィルム。

13. ビニル芳香族炭化水素がスチレンであり、共役ジエンがプタジエンまたはイソプレンである請求の範囲第11項または第12項に記載の導電性エラストマーフィルム。

14. 導電性フィラーが導電性カーボンである請求の範囲第1項～第13項のいずれかに記載の導電性エラストマーフィルム。

15. 導電性カーボンが比表面積 $20\text{m}^2/\text{g} \sim 2,000\text{m}^2/\text{g}$ を有する請求の範囲第14項に記載の導電性エラストマーフィルム。

16. (i) 熱可塑性エラストマーと、該熱可塑性エラストマー100重量部に対して、(ii) 導電性フィラー5～100重量部と、(iii) 該熱可塑性エラストマーを溶解する溶媒100～1,000重量部とを含有してなる導電性エラストマー組成物。

17. 架橋剤を、熱可塑性エラストマー100重量部に対して0.1～20重量部含有する請求の範囲第16項に記載の導電性エラストマー組成物。

18. 架橋剤が、トリアジンチオールとベンゾチアゾール類との併用系、および有機過酸化類の中から選ばれる請求の範囲第16項または第17項に記載の導電性エラストマー組成物。

19. 請求の範囲第16項～第18項のいずれかに記載の導電性エラストマー組成物を離型性基材上に塗工し、乾燥し、かくして生成したフィルムを離型性基材から剥離することを特徴とする導電性エラストマーフィルムの製造方法。

20. 導電性エラストマー組成物として、有機溶媒100重量部に対して熱可塑性エラストマーと導電性フィラーの総量5～30重量部を配合してなる溶液を濾過・脱泡した後、離型性基材上に塗工し、30～100℃で溶媒を除去し、次いで、かくして生成したフィルムを離型性基材から剥離する請求の範囲第19項

記載の導電性エラストマーフィルムの製造方法。

21. 30～100℃で溶媒を除去した後、130～180℃に5～180分間保持して架橋させ、次いで、かくして生成したフィルムを離型性基材から剥離する請求の範囲第20項記載の導電性エラストマーフィルムの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01021

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁶ C08L21/00, 53/02, C08K3/04, 7/02, H01B1/20, H01G9/016, C08J5/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁶ C08L7/00-21/02, 53/00-53/02, C08K3/04, 7/02-7/14,
H01B1/20-1/24, H01G9/016, C08J5/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP, 10-4033, A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), January 6, 1998 (06. 01. 98), Claims (Family: none)	1-21
P, X	JP, 10-4034, A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), January 6, 1998 (06. 01. 98), Claims (Family: none)	1-21
X	JP, 8-106816, A (The Fujikura Rubber Ltd.), April 23, 1996 (23. 04. 96), Claims (Family: none)	1-21

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
April 28, 1998 (28. 04. 98)Date of mailing of the international search report
May 12, 1998 (12. 05. 98)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/01021

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C08L21/00, 53/02, C08K3/04, 7/02, H01B1/20,
H01G9/016, C08J5/18

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C08L7/00-21/02, 53/00-53/02, C08K3/04, 7/02-7/14,
H01B1/20-1/24, H01G9/016, C08J5/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	J P, 10-4033, A (住友ベークライト株式会社) 06. 1 月. 1998 (06. 01. 98), 特許請求の範囲 (ファミリー なし)	1-21
P, X	J P, 10-4034, A (住友ベークライト株式会社) 06. 1 月. 1998 (06. 01. 98), 特許請求の範囲 (ファミリー なし)	1-21
X	J P, 8-106816, A (藤倉ゴム工業株式会社) 23. 4 月. 1996 (23. 04. 96), 特許請求の範囲 (ファミリー なし)	1-21

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 04. 98

国際調査報告の発送日

12.05.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

一色 由美子

印

4 J 7537

電話番号 03-3581-1101 内線 3458